

특1999-0072717

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁸
G03F 7/004
G03F 7/032

(11) 공개번호 특1999-0072717
(43) 공개일자 1999년09월27일

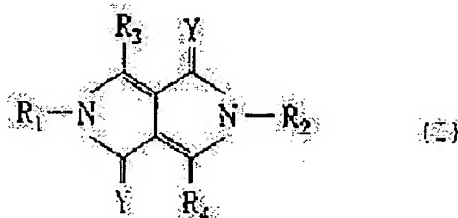
(21) 출원번호 10-1999-0005366
(22) 출원일자 1999년02월18일
(30) 우선권주장 98-37559 1998년02월19일 일본(JP)
(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시키가이샤 무네유키 가코우
일본국 가나카와켄 미나미마사카라시 나카누마210만지후지 휘루무오리 가부
시키가이샤 타키모토 마사아키
일본국 도쿄도 시부야구 진구마에 6-19-20
(72) 발명자 스즈키노부오
일본국시주 오카켄하이바라군 요시다조오카와시리4000후지사진필름가부시기가
이세나미
이노우에코지
일본국시주 오카켄후지노미야시오나카자토200후지사진필름가부시기가이세나미
카토나오키
일본국시주 오카켄하이바라군 요시다조오카와시리4000후지휘루무오리가부시카
가이세나미
(74) 대리인 하삼구 하영록

상사연구 : 없음

(54) 컬러필터용감광성착색조성물

요약

컬러 필터용 감광성 착색조성물은 (A)안료, (B)바인딩수지, (C) 감방사선 화합물, 및 (D) 용매를 포함하고, (A)안료가 화학식 (1)으로 나타나는 0.1 내지 0.2μm의 평균입자크기를 가지는 안료를 함유한 다.



여기서, Y는 산소원자 또는 황원자를 나타내고, R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 카르바모일기, 알킬카르바모일기, 아릴카르바모일기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₃ 및 R₄는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴알킬기, 또는 탄소환식 또는 헥소환식 방향족잔기를 나타낸다.

도표도

도1

참고문헌

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 안료(A-1 및 종래에 사용되었던 PR-17의 투과스펙트럼을 나타내는 것이다.

도면의 상세한 설명

20-1

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 안료를 포함하는 컬러 필터용 감광성·착색조성물에 관한 것이고, 더욱 구체적으로 액정표시소자 및 고체상 카메라소자에 사용되는 컬러 필터를 생산하기에 적합한 컬러 필터용 감광성·착색조성물에 관한 것이다.

액정표시소자 및 고체상 카메라소자에 사용되는 컬러 필터를 생산하기 위한 방법으로서, 염색방법, 인쇄방법, 전착방법 및 안료분사방법이 알려져 있다.

염색방법은 셀라틴, 아교, 카세인 등의 천연수지, 또는 산성염료 등의 염료로 이민변형 폴리비닐알콜 등의 합성수지를 포함하는 염색되어지는 베이스 물질을 염색함으로써 컬러 필터를 생산하는 방법이다.

염색방법에 사용된 염료로서, 빛고정, 내열성, 내수성 등의 여러가지 문제가 있다. 첨가로, 염색 및 큰 화상면을 동일한 성질로 고정하기가 어렵고, 불균일한 착색이 일어나기 쉽다. 더욱이, 염색 보호층이 염색에서 필수적이지만, 공정이 복잡하다.

전착방법은 규장된 패턴의 투영전극을 미리 형성하고, 용매에서 용해 또는 분산된 안료를 포함하는 수지를 이온화하고, 패턴에 착색된 상을 형성하기 위해 전압을 가함으로써 컬러 필터를 생산하는 방법이다.

전착방법에서, 컬러 필터용 투영전극의 필름을 형성하는 단계 및 에칭단계를 포함하는 사진평판공정은 불가적으로 표시용 투영전극의 형성에 필수적이다. 짧은 회로가 발생하는 경우, 결과로 감소되기 쉬운 선결함이 생긴다. 전착방법은 예를 들면, 모자이크 배열의 직선 이외의 배열을 사용하는 것이 이론상 어렵다. 더욱이, 투영전극의 조정이 어렵다고 하는 문제가 있다.

인쇄방법은 열경화성수지 또는 원자외선-경화수지에서 분산된 안료를 포함하는 잉크를 사용하는 오프셋인쇄 등의 인쇄에 의해 컬러 필터를 생산하는 매우 간단한 방법이지만, 인쇄에 사용될 수 있는 잉크는 점성이 높기 때문에, 효과가 미흡하고, 단지, 불순물 및 잉크바인더의 고질화된 생성물로 인해, 결함이 생기거나, 인쇄 정확도 및 표면 균일에 따른 선폭 및 고정화의 정확성에 문제가 생기게 된다.

안료분사방법은 다양한 감광성 조성물에 분산된 안료를 포함하는 감광사선·착색조성물을 사용하는 사진평판에 의한 컬러 필터생산 방법이다. 이 방법은 안료를 사용함으로써, 빛과 열에 대해서 안전하고, 패턴닝이 사진평판 공정에 의해 이루어지기 때문에, 정확·정확성이 충분하고, 큰 화상면에 대한 컬러 필터를 생산하기에 적합하고, 매우 선명한 컬러디스플레이용 컬러 필터를 생산하기에 적합하다.

컬러 필터가 안료분사법에 의해 생성될 경우, 필름이 스퍼터 또는 코터 및 염색에 의해 유리기관 물질 위에 감광사선 조성물을 코팅함으로써 형성된다. 도포된 필름은 착색된 화소를 얻기 위해 노광 및 현상된 패턴형이다. 이 과정이 모든 색상에 반복되어서, 컬러 필터가 얻어진다.

안료분사방법이 일본국 특개평1-102469, 일본국 특개평1-152499, 일본국 특개평2-181704, 일본국 특개평2-199403, 일본국 특개평4-76062, 일본국 특개평5-273411, 일본국 특개평6-184482 및 일본국 특개평7-140654에 기재되어 있고, 광중합성 단위체 및 광중합성 개시인자가 알칼리-용해성수지로서 사용된 네가티브형 감광성 조성물이 상기 자료에 기재되어 있다.

그러나, 최근, 액정표시소자의 선명도가 더욱 높아짐으로써, 더욱 배광의 전력 절약이 높고, 높은 광광도가 요구됨으로써, 컬러 필터의 더욱 높은 투과성 및 높은 대조가 요구된다.

컬러 필터의 생산관점으로부터, 컬러 필터 감광성 조성물의 점도가 높을수록, 현상 레티튜드가 더 넓어지고, 점성이 없는 고분산 안정성을 가지는 안료가 요구된다.

컬러 필터의 높은 투과인자를 얻기 위해서, 컬러 필터용 감광성 조성물의 안료성분의 함량을 감소시키거나, 필름 두께를 얇게하는 방법이 있지만, 이들 방법으로 컬러 필터의 채도가 감소하고, 컬러 필터가 희끄무레해져서, 색상이 명확하지 않다.

디안트라퀴논 기저 안료(예를 들면, PR-177 등)는 일본국 특개평1-254918 및 일본국 특개평2-153953에 기재된 바와 같이 지금까지는 적색 안료로서 사용되었다. 그러나, 이들 안료는 최근 상술한 요구에 대응할 수 없고, 더 높은 투과인자가 이들 안료의 미세분산에 의해서도 얻어질 수 없다.

안료분산이 필요하지 않는 새로운 방법으로서, 한가지 방법이 일본국 특개평8-6242에 기재되어 있고, 화상이 분산된 안료를 필요로하지 않는 새로운 방법으로서, 한가지 방법이 화상은 분자로 분산된 안료 전구체에 의해 형성된 후, 안료 전구체가 화학공정, 열공정, 또는 광분해공정(잠재 안료)에 의해 안료로 변환되고 일본국 특개평8-6242에 기재되어 있다. 상기 방법에 따르면, 화학공정, 열공정 또는 광분해공정이 충분하게 수행되어질 수 없기 때문에, 만족스러운 결과를 얻지 못한다. 특히, 온도에 따른 안료차이의 변화도로서, 안료는 가열온도에 따른 다른 색상을 나타낸다. 따라서, 내열성이 충분하지 않아서, 아직 실용화되지 않고 있다.

상술한 종래 기술 중, 하나는 컬러 필터용으로 최근 수요를 충족시킬 수 없다.

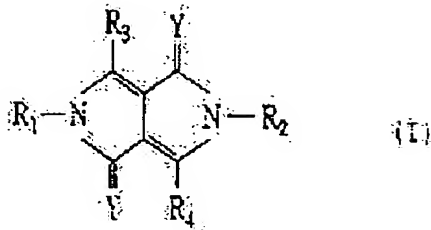
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 종래 기술의 상술한 결점을 개선하는 것이다. 본 발명의 목적은 고감도의 컬러 필터용 감광성·착색 조성물 및 고투과성 인자, 고대비, 고해상력 및 향상된 색도(色度)를 가지는 것으로부터 얻어진 컬러 필터를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 목적은 다음 구성으로서 얻어진다.

(1) (A) 안료(여기서, 안료는 화학식(1)으로 나타내는 0.01 내지 0.2 μ m 크기의 평균입자를 가지는 안료

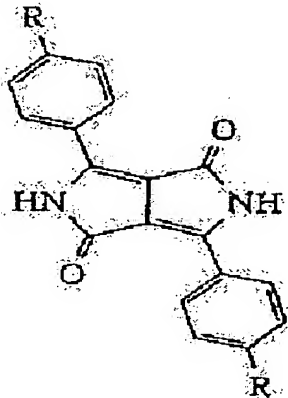
를 함유한다), (B) 바인딩수지, (C) 감광사전 화합물, 및 (D) 용매를 포함하는 컬러필터용 감광성 착색 조성물;



여기서, Y는 산소원자 또는 황원자를 나타내고, R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 아릴킬기, 카르바모일기, 알킬카르바모일기, 아릴카르바모일기, 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₃ 및 R₄는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴킬기, 또는 탄소환식 또는 복소환식 방향족 수지를 나타낸다.

더욱이, 바람직한 실시예를 하기한다.

(2) 상기 (1)에 기재된 컬러필터용 감광성 착색 조성물에 있어서, (A) 안료가 화학식 (1A)으로 나타나는 0.1 내지 0.2 μ m 크기의 평균입자를 가지는 안료를 함유한다.



여기서, R은 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -CF₃, 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서, 감광성 조성물에서 상술한 특별한 안료를 사용함으로써, 종래 사용하였던 안료(예를 들면, 상술한 PR-177)와 비교하여, 감광성 컬러필터는 상기 안료가 원자외선에서 고투과성인지를 가지고, 원자외선 조사로 안료에 의해 불필요한 빛흡수가 노광에서 발생하지 않는 것으로서 얻어질 수 있으므로, 노광 효율이 높다. 본 발명에 따른 컬러필터용 감광성 착색 조성물로서, 노광시간이 짧고, 생산성이 개선된다. 생산성 면에서, 특히, 기판이 더 커질수록, 더욱 현저한 효과를 나타낸다. 더욱이, 본 발명에서 현상 성질이 개선된다. 즉, 현상시간, 현상온도, 현상용액 농도 등의 현상 상태로 인한 화상변동(화상 흔들림, 선폭변동 등)이 줄어든다. 본 발명에 따른 감광성 착색 조성물에서, 오른쪽 화상테이퍼(즉, 테이퍼로 인한 화상)의 모서리부의 프로파일(주변부), 즉, 화상 주변부의 수직면이 기판과 접하도록 화상 표면으로 기울어져 있다. 이 구조의 효과로서, 기판과의 밀착을 확보할 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식(1)으로 나타나는 안료는 자외선 투과도가 높기 때문에, 조성물에서의 안료농도가 증가할 수 있으므로, 높은 색상순도를 가지는 컬러필터가 얻어질 수 있다. 지금까지 사용되던 안료로, 안료의 농도가 증가할 경우, 노광부 및 비노광부는 차이를 나타내기 어렵고 만족스러운 패턴을 형성할 수 없다.

더욱이, 본 발명에 따른 컬러필터용 감광성 조성물에서, 안료가 미세하게 분산되기 때문에, 빛투과성이 높아지고, 굵은 입자로 인한 빛산란이 줄어든다. 이 입자로 인하여, 더욱 높은 감도가 얻어질 수 있고, 얻어진 컬러필터는 고해상력 및 높은 대비를 나타낸다. 첨가로, 상술한 잠재된 안료와 비교하여, 안정한 안료가 사용되기 때문에, 항상성을 가지는 컬러필터 및 우수한 색도가 얻어질 수 있다.

본 발명을 아래에 상세하게 기재한다.

(A) 안료

본 발명에서, 화학식 (1)으로 나타내는 0.01 내지 0.2 μ m의 평균입자크기를 가지는 안료가 포함되어 있다.

화학식 (1)에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄로 나타나는 알킬기는 분기 또는 분기되지 않아도 좋고, 바람직하게 1개 내지 18개, 더욱 바람직하게 1개 내지 12개, 특히 바람직하게 1개 내지 6개의 탄소원자(예를 들면, 메틸, 에틸, 이소프로필, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, 옥틸, 데실, 도데실, 옥타데실)를 가진다.

R₁, R₂, R₃ 및 R₄로 나타나는 시클로알킬기는 3개 내지 8개, 더욱 바람직하게 3개 내지 6개의 탄소원자(예를 들면, 시클로펜틸, 시클로헥실)를 가진다.

R₁ 및 R₂로 나타나는 알케닐기는 2개 내지 8개, 바람직하게 2개 내지 6개의 탄소원자(예를 들면, 비닐, 알릴)를 가진다.

R₁ 및 R₂로 나타나는 알킬닐기는 2개 내지 8개, 바람직하게 2개 내지 6개의 탄소원자(예를 들면, 에틸닐)를 가진다.

R₁ 및 R₂로 나타나는 아릴기는 6개 내지 10개의 탄소원자(예를 들면, 페닐, 나프틸)를 가진다.

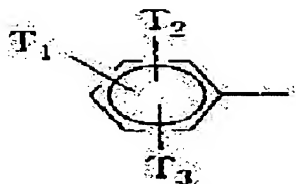
R₁ 및 R₂로 나타나는 알킬카르바모일기의 알킬기로서, 상술한 동일한 알킬기가 예시될 수 있다.

R₁ 및 R₂로 나타나는 알킬카르바모일기의 아릴기로서, 상술한 것과 동일한 아릴기가 예시될 수 있다.

R₁ 및 R₂로 나타나는 알콕시카르보닐기의 알콕시기가 바람직하게 1개 내지 4개의 탄소원자(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 부톡시)를 가진다.

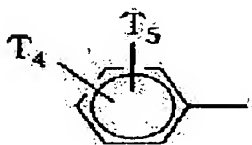
화학식 (1)에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 아릴킬기를 나타낼 경우, 단환족 내지 삼환족기가 바람직하고, 단환족 또는 이환족 아릴잔기가 더욱 바람직하다(예를 들면, 벤질, 페닐에틸).

화학식 (1)에서, R₁ 및 R₂가 각각 카르보사이클릭 방향족잔기를 나타낼 경우, 단환족 내지 삼환족 잔기가 이들 중 바람직하다(예를 들면, 페닐, 디페닐, 나프틸). 구체적인 예는 다음 화학식으로 나타나는 화합물을 포함한다.



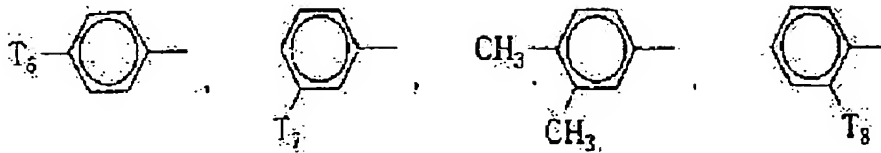
여기서, T₁, T₂ 및 T₃는 서로 위치가 다르고, 각각은 수소, 할로겐, 카르바모일, 시아노, 트리플루오로메틸, 2개 내지 13개의 탄소원자를 가지는 알킬카르바모일, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알킬, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알콕시, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알릴머캅토, 2개 내지 13개의 탄소원자를 가지는 알콕시카르보닐기, 2개 내지 13개의 탄소원자를 가지는 알카노일아미노, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 모노알릴아미노, 2개 내지 24개의 탄소원자를 가지는 디알릴아미노, 또는 페녹시, 페닐머캅토, 페녹시카르보닐, 페닐카르바모일 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환하여도 좋은 각각의 벤조일아미노, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알킬, 또는 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알콕시를 나타내고.

다음 화학식으로 나타나는 화합물:



여기서, T₄ 및 T₅는 서로 다른 위치에 있고, 각각은 수소원자, 염소, 브롬, 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알킬, 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알콕시, 비치환 페녹시 또는 염소 또는 메틸로 치환된 페녹시, 카르바모일, 2개 내지 5개의 탄소원자를 가지는 알릴카르바모일, 비치환 페닐카르바모일 또는 염소, 메틸 또는 메톡시로 치환된 페닐카르바모일을 나타내거나.

다음 화학식 중 어느 것으로 나타나는 화합물:



여기서, T_6 는 메틸, 이소부틸, 염소, 브롬, 메톡시, 페녹시, 또는 시아노를 나타내고; T_7 은 메틸, 염소, 또는 시아노를 나타내고; T_8 은 메틸 또는 염소를 나타낸다.

화학식 (1)에서, R_1 및 R_2 는 각각 복소환식 방향족잔기를 나타내고, 단환족 내지 삼환족 잔기가 바람직하다. 이는 순수한 복소환식이라도 좋고, 또는 하나의 복소환식 고리 및 하나 이상의 축합된 벤젠 고리(예를 들면, 피리딘, 피라미딘, 트리아지닐, 푸라닐, 피롤릴, 티오펜일, 퀴노릴, 쿠마리닐, 벤조푸라닐, 벤조이미다조일, 벤조옥사조일)을 포함한다.

R_1 및 R_2 가 탄소환식 방향족 잔기 또는 복소환식 방향족잔기 중 하나를 나타내는 경우, 어떠한 경우에 원래의 비수용성잔기, 예를 들면, 유럽특허출원(공고) 제 94911호에 기재된 것을 나타낸다.

화학식 (1)에서, R_1 및 R_2 는 각각 바람직하게 수소원자를 나타내고, R_3 및 R_4 는 각각 바람직하게 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 디알킬아미노기, 또는 할로알킬기 또는 치환기로서 할로겐원자를 가져도 좋은 페닐기를 나타낸다.

본 발명에서, 화학식 (1A)으로 나타나는 안료가 바람직하다. R 은 보다 바람직하게 수소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 메틸기, 특히, 염소원자를 나타낸다.

화학식 (1)으로 나타나는 안료는 예를 들면, 미국특허 제 4,415,685, 유럽특허 제 133156호 및 일본국특개 소 61-120661에 기재된 방법에 따라서 합성될 수 있다.

화학식 (1)으로 나타나는 안료는 단독 또는 조절된 색도에 대한 또 다른 안료와 결합하여 사용될 수 있다. 또 다른 안료의 구체적인 예를 하기한다. 결합에 사용될 수 있는 안료는 노란색 안료 및 붉은색 안료의 여러 종류가 있다.

노란색 안료의 예는 C.I. 파그먼트 옐로우 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 109, 110, 117, 129, 136, 139, 150, 151, 167 및 185를 포함한다.

붉은색 안료의 예는 C.I. 파그먼트 레드 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 177, 209, 224 및 255를 포함한다.

결합에 사용될 수 있는 안료의 사용량은 본 발명에 따른 안료의 100중량부에 대해서 바람직하게 200중량부 이하, 더욱 바람직하게 100중량부 이하이다.

본 발명에서, 화학식 (1)으로 나타나는 안료는 0.01 내지 0.2 μ m, 더욱 바람직하게 0.01 내지 0.1 μ m의 평균입자크기를 가진다.

상술한 안료는 사용 전에, 다양한 방법으로 합성되고, 건조된다. 일반적으로, 수성배지로부터 건조되며, 파우더로서 사용되지만, 많은 종발 잠재력이 물을 건조시키기 위해 필요하고, 많은 열에너지가 안료를 건조시켜 분말을 만들기 위해 요구되어진다.

그러나, 안료는 일반적으로 첫번째 입자 집합체를 포함하는 덩어리(두번째 입자)로 이루어진다.

미세입자에서 상기 덩어리로 이루어지는 안료를 분산하기가 쉽지 않다. 따라서, 다양한 수지를 사용한 안료를 미리 처리하는 것이 바람직하다.

추출하는 다양한 수지가 이를 수지로서 사용될 수 있다.

처리방법의 예는 섬광처리, 및 반죽기를 사용하는 반죽방법, 사출성형기, 몰입 또는 2- 또는 3-몰입을 포함한다. 이들 중, 섬광처리 및 2- 또는 3-몰입을 사용하는 반죽방법이 미세분산에 대해서 적합하다.

섬광처리는 일반적으로 안료의 수성 분산용액과 물-혼화성 용매에 용해된 수지의 용액을 혼합하고, 수성 매체로부터 유기매체로 안료를 추출하고, 수지로 안료를 처리하는 것을 포함하는 방법이다. 본 방법에 따르면, 안료가 건조되기 쉽지 않기 때문에, 안료가 덩어리로 되고, 쉽게 분산되는 것을 방지할 수 있다.

2- 또는 3-몰입을 사용하는 반죽방법은 수지 또는 수지 용액으로 안료를 혼합한 것을 포함하는 안료를 처리하여, 안료 및 고전단력을 적용한 수지를 반죽하고, 안료 표면에 수지를 도포하는 방법이다.

더욱이, 아크릴수지, 비닐염화비닐아세테이트수지, 말레산수지, 메틸셀룰로오스수지 또는 니트로셀룰로오스수지 등의 미리 가공된 가공안료가 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있다.

수지로 가공된 가공안료의 형성에 있어서, 분말, 페이스트 및 수지 및 균일하게 분산된 안료를 포함하는 펄렛이 바람직하다. 수지가 굳어진 불균일한 덩어리형 가공수지는 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 조성물은 상술한 성분 (A)안료 및 추출하는 성분 (B), (C) 및 (D) 및 혼합물 및 분산체의

다양한 종류를 사용하는 그 밖의 첨가물을 혼합 및 분산시킴으로서 마련된다.

종래 공지의 혼합물 및 분산제는 예를 들면, 균질기, 반죽기, 볼밀, 2- 또는 3-롤밀, 페인트 교반기, 샌드블래기 및 디노밀(Dyno-Mill) 등의 샌드밀을 사용할 수 있다.

바람직한 제조방법으로서, 안료 및 바인딩수지에 용매를 첨가하여, 균일하게 혼합하고, 가열하면서 2- 또는 3-롤밀을 사용하여 반죽함으로써 안료 및 바인딩수지를 혼합하여, 균일하게 착색 생성물을 얻는 방법을 열거할 수 있다.

결과적으로, 용매는 얻어진 착색생성물에 첨가되고, 더욱이 분산제 및 다양한 첨가물을 필요에 따라서 첨가하여, 예를 들면, 유리구슬이 분산매체로서 사용된 디노밀의 볼밀 또는 다양한 샌드밀을 사용하여 실시된다. 이 때, 유리구슬의 직경이 작아질수록, 더 미세한 분산물이 얻어진다. 우수한 재생성을 가지는 분산물이 분산용액 한상성의 온도를 조절함으로써 얻어질 수 있다.

얻어진 분산물의 굵은 입자는 필요할 경우, 원상분리 또는 데칸테이션으로 제거될 수 있다.

따라서, 얻어진 분산용액에서 안료입자의 평균입자크기는 상술한 범위 내에서 만들어질 수 있다.

그렇게 하여 얻어진 착색분산물은 성분 (B), (C) 및 (D)와 혼합되고 감광성 착색조성물로서 사용된다.

더욱이, 감광성 착색조성물의 전체 고체함량에서 안료의 농도는 바람직하게 5 내지 80중량%이다. 농도가 5중량% 이하일 경우, 필름 두께가 10 μ m 이하가 아니라면 색순도가 떨어질 수 있고, 80중량%를 초과할 경우, 비화상부의 오염 및 필름 잔재가 일어나기 쉽다고 하는 등의 문제가 발생한다. 안료의 농도는 바람직하게 10중량% 내지 60중량%이다.

(B) 바인딩 수지

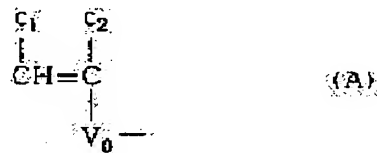
본 발명에 따른 감광성 착색조성물에서, 하기 열칼리용해성수지 및 결합공중합체가 바인딩수지로서 사용될 수 있다.

상기 열칼리 바인딩수지로서, 유기용매에서의 용해성 및 약알칼리수용성 용액에서의 현상 가능한 선형유기고중합체가 바람직하다. 상기 선형유기고중합체로서, 예를 들면, 메타크릴산공중합체류, 아크릴산공중합체류, 이타콘산공중합체류, 크로톤산공중합체류, 말레산공중합체류 및 부분적으로 에스테르화된 말레산공중합체의 결사슬에 카르복실산을 가지는 중합체, 및 일본국 특개소 59-44615, 일본국 특개소 54-34327, 일본국 특개소 58-12577, 일본국 특개소 54-25957, 일본국 특개소 59-53836, 및 일본국 특개소 59-710480에 기재된 결사슬에 카르복실산을 가지는 산성올로오스 유도체가 예시될 수 있다. 이들에 첨가로, 히드록시기를 가지는 중합체의 산무수를 부가물이 또한 유용하다. 이들 중, 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산공중합체 및 적어도 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/그 밖의 단위체의 터중합체가 바람직하게 사용된다. 더욱이, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌산화물 및 폴리비닐알콜이 또한 유용하다. 더욱이, 알콜 용해성 나일론, 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 에피클로히드린의 폴리에테르가 경화필름을 강화시키기에도 또한 유용하다.

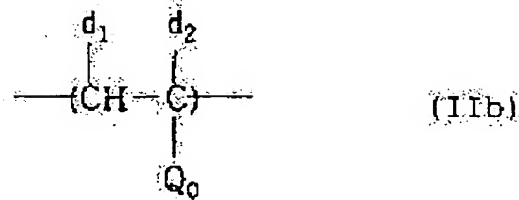
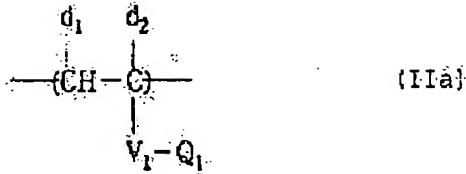
이들에 첨가로, 본 발명에 사용하기 위한 바인딩수지의 예는 일본국 특개소 7-140654에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌마크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리에틸메타크릴레이트 거대단위체/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌거대단위체/메틸메타크릴레이트/메타크릴산공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌거대단위체/벤질메타크릴레이트/메타크릴산공중합체를 포함한다.

더욱이, 바인딩수지 및 안료분산제를 단위로 하는 것으로서, 하기와 바와 같은 일본국 특개소 10-254133에 기재된 결합 공중합체가 사용될 수 있다.

(1) 적어도 하기 화학식(Ia) 또는 (Ib)로 나타나는 하나 이상의 중합체성분을 가지는 중합체의 주사슬의 단위 하나의 말단에서 하기 화학식(A)로 나타나는 중합체 이중결합기를 포함하는 3×10^{-4} 이하의 중합체 분자량을 가지는 단말기능 거대단위체, (2) 하기 화학식(II)으로 나타나는 단위체, (3) 4차 암모늄염의 단위체, 및 (4) 분자 중에 하기 화학식(IV)으로 나타나는 치환 또는 비치환 아미노기를 하나 이상 가지는 단위체를 적어도 포함하는 공중합체:



여기서, V_0 는 $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}_2\text{OCO}-$, $-\text{CH}_2\text{COO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CONHCOO}-$, $-\text{CONHCONH}-$, $-\text{CONHSO}_2-$, $-\text{CON}(\text{P}_i)-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{P}_i)-$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타내고 (P_i 는 수소원자 또는 탄화수소기를 나타낸다); c, 및 c'는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 탄화수소기, 탄화수소를 통한 $-\text{COO}-$, $-\text{Z}-$, 또는 $-\text{COO}-\text{Z}-$ 를 나타내고 (Z는 수소원자 또는 치환기를 가져도 좋은 탄화수소기를 나타낸다);



여기서, V_1 은 화학식(A)의 V_0 와 동일한 의미를 가지고, Q_1 은 1개 내지 16개의 탄소원자를 가지는 지방족기 또는 6개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 방향족기를 나타내고, d_1 및 d_2 는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 화학식(A)의 c_1 및 c_2 와 동일한 의미를 가지고, Q_0 는 $-\text{CN}$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 를 나타내고, I 는 수소원자, 할로겐원자, 탄화수소기, 알콕시기 또는 $-\text{COOZ}$ 를 나타내고(Z 는 알킬기, 아릴킬기 또는 이알킬기를 나타낸다).

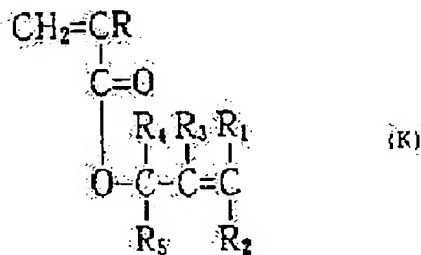


여기서, V_2 는 화학식(IIa)의 V_1 과 동일한 의미를 가지고, Q_2 는 화학식(IIa)의 Q_1 과 동일한 의미를 가지고, e_1 및 e_2 는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 화학식(A)의 c_1 및 c_2 와 동일한 의미를 가지고;



여기서, R_1 및 R_2 는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 수소원자, 치환기를 가지고 있어도 좋은 1개 내지 16개의 탄소원자를 가지는 탄화수소기를 나타내고; 또한, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NR}_3-$ 를 통해서 고리를 형성한다(여기서, R_3 는 수소원자 또는 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 탄화수소기를 나타낸다).

더욱이, 일본국 특개평 10-204960에 기재된 하기 중합체는 바인딩수지로서 사용될 수 있다. 중합체는 하기 화학식(K)으로 나타내는 단위체와 적어도 산성기를 가지는 단위체의 공중합반응에 의해 얻어질 수 있다:



여기서, R 은 수소원자, 메틸기를 나타내고; R_1 , R_2 , R_3 및 R_5 는 각각 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 알

합기 또는 아릴기를 나타낸다.

상술한 바인딩수지는 바람직하게 1×10^4 이상, 더욱 바람직하게 2×10^4 내지 5×10^5 의 중량평균분자량을 가지는 중합체이다.

조성물에서 상술한 바인딩수지의 사용량은 조성물의 전체 고체함량에 대해서 0.01 내지 60중량%, 더욱 바람직하게 0.5 내지 30중량%이다.

(C) 감방사선 화합물

본 발명에 따른 감방사선 화합물은 하나 이상의 중합체성 단위체 및 광중합 개시인자를 포함한다.

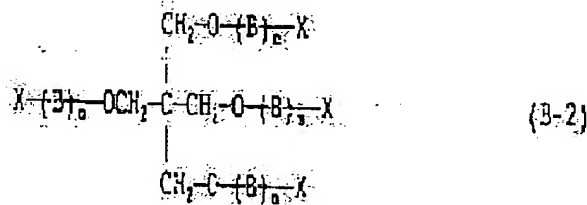
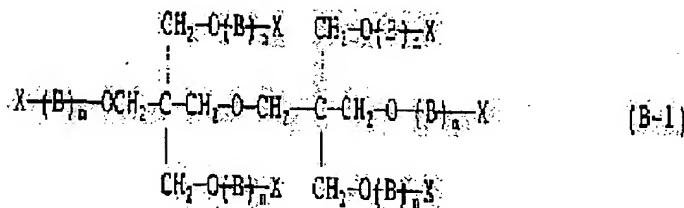
(1) 상압 하에서 100℃ 이상의 끓는점을 가지는 첨가 공합가능한 에틸렌으로 불포화된 기를 하나 이상 가지는 화합물.

(2) 할로메틸옥사디아졸 화합물 및 할로메틸-s-트리아진 화합물 및 3-아릴 치환구마린 화합물로부터 선택한 하나 이상의 광성 할로겐 화합물.

(3) 한종류 이상의 로핀다이어.

하나 이상의 첨가중합체성 에틸렌으로 불포화된 기 및 상압 하에서 100℃ 이상의 끓는점을 가지는 화합물로서, 단일기능, 아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 및 메톡시에틸(메타)아크릴레이트 등의 메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올탄트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리올트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리올테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리올헥사(메타)아크릴레이트, 헥사디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(아크릴로일옥시프로판)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세린, 및 트리메틸올레탄, 및 (메타)아크릴레이트화된 화합물; 일본국 특공소48-41708, 일본국 특공소50-6034 및 일본국 특개소51-37193에 기재된 우레탄아크릴레이트류; 일본국 특개소48-64183, 일본국 특공소49-43191, 및 일본국 특공소52-30490에 기재된 폴리에스테르 아크릴레이트류; 및 에폭시수지 및 (메타)아크릴산의 반응생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다가메타아크릴레이트류 및 메타크릴레이트류를 예로 들 수 있다. 더욱이, 니폰 세차쿠교오카이시(Bulletin of Japan Adhesion Association), Vol.20, No. 7, pp.300 내지 308에 기재된 광치료가 가능한 단위체 및 폴리고머가 또한 사용될 수 있다.

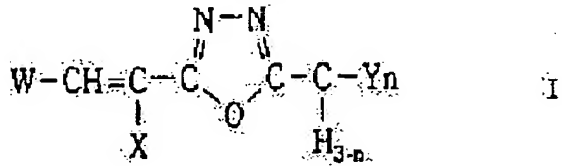
하기 화학식(B-1) 또는 (B-2)로 나타내는 화합물이 또한 사용될 수 있다.



여기서, B는 독립적으로 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 또는 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ 를 나타내고, 각각의 X는 독립적으로 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 수소원자를 나타내고, 화학식(B-1)에서의 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 총수는 5 또는 6이고, 화학식(B-2)에서의 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 총수는 3 또는 4이고, 각각의 n은 독립적으로 0 내지 6의 정수를 나타내고, n의 총합계는 3 내지 24이고, 각각의 m은 독립적으로 0 내지 6의 정수를 나타내고, m의 총합계는 2 내지 16이다.

이들 방사선 중합체성 단위체 또는 폴리고머는 본 발명에 따른 조성물이 방사선의 방사에 의해 적절한 정착을 가지는 도포 필름을 형성할 수 있는 한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 임의로 사용될 수 있다. 그 사용량은 감광성 착색조성물의 총 고체함량에 기초하여 5 내지 90중량%, 바람직하게 10 내지 50중량%이다.

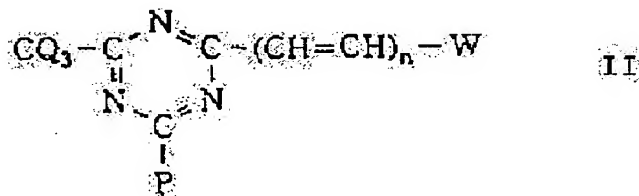
상기 항목 (2)에서의 할로메틸옥사디아졸 및 할로메틸-s-트리아진 등의 활성 할로겐 화합물로서, 일본국 특공소 57-6096에 기재된 하기 화학식 (I)으로 나타나는 2-할로메틸-5-비닐-1,3,4-옥사디아졸 화합물이 예시될 수 있다.



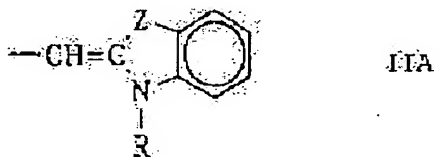
여기서, W는 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고; X는 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; Y는 불소원자, 염소원자 또는 브롬원자를 나타내고; n은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.

화학식 (I)으로 나타나는 화합물의 구체적인 예는 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸; 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸; 및 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸을 포함한다.

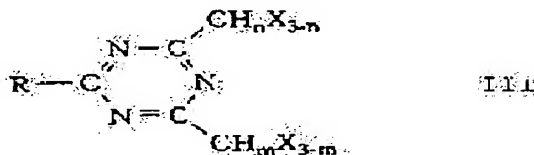
할로메틸-s-트리아진 기재 화합물의 광중합개시인자로서, 일본국 특공소 59-1281에 기재된 하기 화학식 (II)에 의해 나타나는 비닐-할로메틸-s-트리아진 화합물; 일본국 특개소 53-133428에 기재된 하기 화학식 (III)으로 나타나는 2-(나프토-1-일)-4,6-비스-할로메틸-s-트리아진 화합물; 및 하기 화학식 (IV)으로 나타나는 4-(p-아미노페닐)-2,6-디-할로메틸-s-트리아진 화합물을 예시할 수 있다.



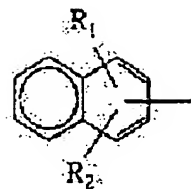
여기서, Q는 Br 또는 Cl을 나타내고; P는 -CO-, -NH-, -NHR-, -N(R)-, 또는 -OR(R은 페닐기 또는 알킬기를 나타낸다)를 나타내고; W는 임의로 치환된 방향족기, 복소환식핵, 또는 하기 화학식 (IIA)으로 나타나는 화합물을 나타낸다.



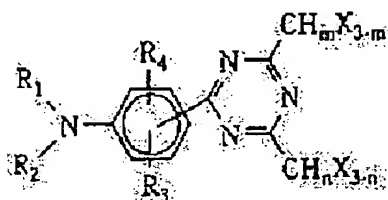
여기서, Z는 -O- 또는 -S-를 나타낸다.



여기서, X는 Br 또는 Cl을 나타내고; m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수를 나타내고; R은 하기 화학식 (IIIA)으로 나타내고; R₁은 H 또는 OR(여기서, R은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 나타낸다)를 나타내고; R₂는 Cl, Br, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 알콕시기를 나타낸다.

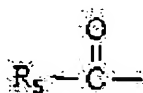


IIIA

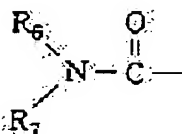


IV

화학식(IV)에서, R₁ 및 R₂는 각각 -H, 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기, 또는 하기 화학식(IVA) 또는 (IVB)으로 나타나는 화합물을 나타내고, R₃ 및 R₄는 각각 -H, 할로겐원자, 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다.



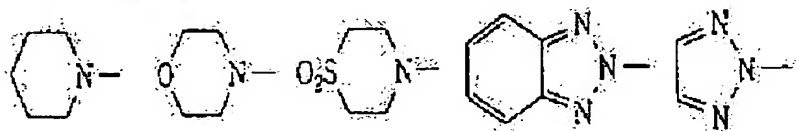
IVA



IVB

여기서 R₅, R₆ 및 R₇는 각각 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기, 또는 치환 아릴기를 나타낸다. 치환 알킬기 및 치환 아릴기의 예는, 알킬기(예를 들면, 페닐), 할로겐원자, 알콕시기, 카르보알콕시기, 카르보알콕시기, 아실기, 니트로기, 디알킬아미노기, 및 술폰일치환체를 포함한다. X는 -Cl 또는 -Br를 나타내고, m 및 n은 각각 0, 1, 또는 2를 나타낸다.

결합하기 위해 질소원자와 함께 R₆ 및 R₇가 형성할 경우, 비금속원자, 옥소환식고리류를 포함하는 옥소환식고리는 하기를 포함한다:



화학식(II)에 의해 나타나는 화합물의 구체적인 예는 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸-아미노페닐-1,3-부타디에닐)-s-트리아진, 및 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진을 포함한다.

화학식(III)으로 나타나는 화합물의 구체적인 예는 2-(나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-부톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-메톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-부톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(2-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-5-메틸-

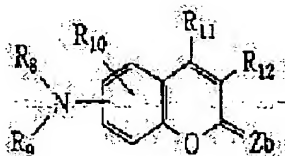
나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸--s- 트리아진, 2-(6-메톡시-나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(5-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,7-디메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진 및 2-(4,5-디메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진을 포함한다.

화합식(IV)으로 나타내는 화합물의 구체적인 예는 4-[*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-메틸-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-메틸-*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*p*-N-클로로메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*p*-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*m*-브로모-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*m*-클로로-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*m*-클로로-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*m*-클로로-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-프로모-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-클로로-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-프로무오-*p*-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-클로로-*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*o*-프로무오-*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*m*-클로로-*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-[*m*-프로무오-*p*-N,N-디(클로로메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*m*-클로로-*p*-N-에톡시-카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 4-(*m*-클로로-*p*-N-에톡시-카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진, 및 4-(*o*-클로로-*p*-N-클로로메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-*s*-트리아진을 포함한다.

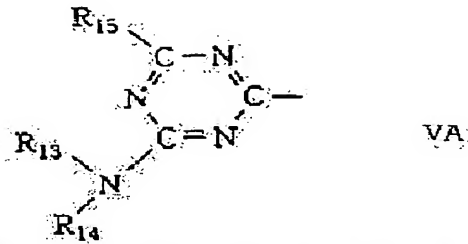
이를 게시인자는 하기 감광제와 결합하여 사용될 수 있다.

이들 광감제의 구체적인 예는 일본국 특공소 5-48516에 기재된 벤조인, 벤조인메틸에테르, 9-플루오렌, 2-클로로-9-플루오렌, 2-메틸-9-플루오렌, 9-안트라센, 2-브로모-9-안트라센, 2-에틸-9-안트라센, 2-클로로-9-10-안트라퀴논, 2-에틸-9-10-안트라퀴논, 2-브로모-9-10-안트라퀴논, 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논, 크산톤, 2-메틸크산톤, 2-메톡시크산톤, 티오크산톤, 벤질, 디벤잘아세톤, p-(디메틸아미노)페닐스티릴케톤, p-(디메틸아미노)페닐-p-메틸스티릴케톤과 같은 화합물, p-(디메틸아미노)벤조페논(또는 디말러케톤), p-(디메틸아미노)벤조피렌, 벤조아제를 및 벤조티아졸 화합물을 포함한다.

3-아릴-치환 쿠마린 화합물은 다음 화학식(V)으로 나타낸다:



여기서, R은 수소원자, 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 6개 내지 10개의 탄소원자(바람직하게 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기)를 가지는 아릴기를 나타내고, R은 수소원자, 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 6개 내지 10개의 탄소원자를 가지는 아릴기, 다음 화학식(VA)으로 나타나는 기를 나타낸다(바람직하게 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 화학식(VA)으로 나타나는 기, 특히 바람직하게는 화학식(VA)으로 나타나는 기):



VA

R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소원자, 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 할로알킬기(예를 들면, 클로로메틸, 플루오로메틸, 트리플루오로메틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 치환기를 가져도 좋은 6개 내지 10개의 탄소원자를 가지는 아릴기(예를 들면, 페닐), 아미노기, $-N(R_{16})(R_{17})$ 또는 할로겐원자(예를 들면, $-Cl$, $-Br$, $-F$)를 나타내고, 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 페닐기, $-N(R_{16})(R_{17})$ 또는 $-Cl$ 을 나타낸다.

R_{12} 는 치환기를 가져도 좋은 6개 내지 16개의 탄소원자를 가지는 아릴기(예를 들면, 페닐, 나프틸, 토릴, 쿠밀)를 나타낸다. 치환기의 예는 아미노기, $-N(R_{18})(R_{19})$, 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 할로알킬기(예를 들면, 클로로메틸, 플루오로메틸, 트리플루오로메틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 히드록시기, 시아노기, 및 할로겐원자(예를 들면, $-Cl$, $-Br$, $-F$)를 나타낸다.

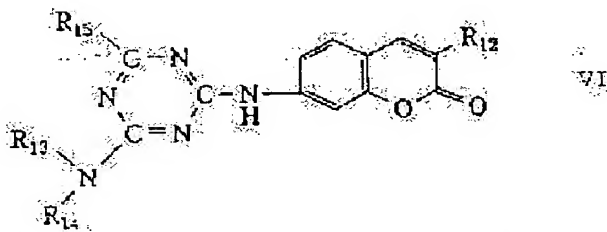
R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} 은 각각 수소원자 또는 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸)를 나타내고, R_{14} 와 R_{15} 및 R_{16} 과 R_{17} 이 서로 결합하여 질소원자와 함께 육소환식 고리를 형성한다(고리의 예는 예를 들면, 피페리딘 고리, 피페라진 고리, 몰포린 고리, 피라졸린 고리, 디아졸 고리, 트리아졸 고리, 벤조트리아졸 고리를 포함한다).

R_{18} 는 수소원자, 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 치환기를 가져도 좋은 6개 내지 10개의 탄소원자를 가지는 아릴기(예를 들면, 페닐), 아미노기, $-N(R_{20})(R_{21})$ 또는 할로겐원자(예를 들면, $-Cl$, $-Br$, $-F$)를 나타낸다.

Zb 는 $-O$, $-S$ 또는 $-C(R_{22})(R_{23})$, 바람직하게 $-O$, $-S$ 또는 $-C(R_{22})(R_{23})$, 바람직하게 $-O$, $-S$ 또는 $-C(CN)_2$, 특히 바람직하게 $-O$ 를 나타낸다.

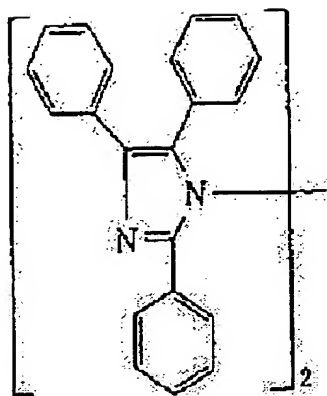
R_{24} 및 R_{25} 는 각각 시아노기, $-COOR_{26}$ 또는 $-COR_{27}$ 을 나타내고, R_{28} 및 R_{29} 은 각각 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸), 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 할로알킬기(예를 들면, 클로로메틸, 플루오로메틸, 트리플루오로메틸), 또는 치환기를 가져도 좋은 6개 내지 10개의 탄소원자를 가지는 아릴기(예를 들면, 페닐)를 나타낸다.

특히 바람직한 3-아릴-치환 쿠마린 화합물은 다음 화학식(VI)으로 나타나는 [(s-트리아진-2-일)아미노]-3-아릴쿠마린 화합물이다.



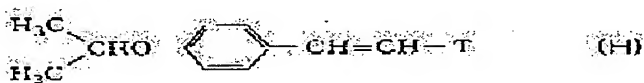
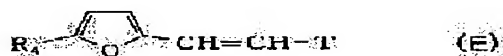
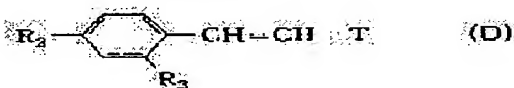
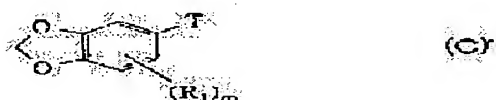
VI

상기 항목(3)에서, 로핀다미어는 두개의 로핀잔기를 포함하는 2,4,5-트리페닐이미다조일다미어를 의미한다, 로핀다미어의 구조식을 하기한다,

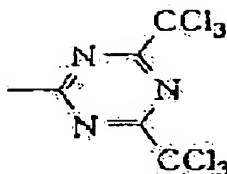


로핀다이미드의 구체적인 예는 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드, 2-(*o*-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드, 2-(*o*-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드, 2-(*p*-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드, 2-(*p*-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조일다이미드 및 2-(*p*-메틸메캅토편)-4,5-디페닐이미다조일다이미드를 포함한다.

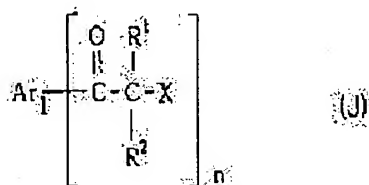
다음 화학식 (C) 내지 (H)로 나타나는 광중합 개시인자는 본 발명에 사용될 수 있다.



화학식 (C) 내지 (H)에서, 각각의 R₁은 독립적으로 수소원자, 히드록시기, 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알콕시기를 나타내고, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알콕시기를 나타내고, 및 R₄ 또는 R₅ 중 하나는 알콕시기를 나타내고, R₆는 수소원자, 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알킬기 또는 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알콕시기를 나타내고, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 또는 1개 내지 3개의 탄소원자를 가지는 알콕시기를 나타내고, T는 하기 화학식으로 나타나는 기이다.

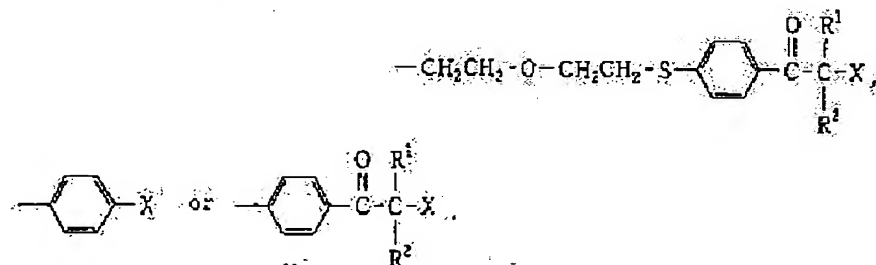


여기서, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, n은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.



여기서, n은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n이 1일 때, Ar은 페닐기 또는 염소원자로 치환된 페닐기, 브롬 원자, 히드록시기, $-\text{SR}^6$, $-\text{R}^6$, $-\text{OR}^6$, $-\text{SR}^{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}^6$, $-\text{S}$ -페닐, $-\text{O}$ -페닐 또는 올포리노기를 나타내고(여기서, R^6 은 1개 내지 9개의 탄소원자를 가지는 알킬기를 나타낸다), n이 2일 때, Ar은 페닐렌-T-페닐렌기를 나타낸다(여기서 T는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{CH}_2-$ 를 나타낸다).

R^1 은 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 3개 내지 6개의 탄소원자를 가지는 알케닐기, 시클로헥실기, 페닐알킬기, 페닐히드록시알킬기, 치환기를 가져도 좋은 페닐기, 트릴기, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{COOR}^1$ (여기서, R^1 은 1개 내지 9개의 탄소원자를 가지는 알킬기를 나타낸다), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^2$ (여기서, R^2 은 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알킬기를 나타낸다), 또는 하기 식을 나타낸다.



R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 $-\text{COOR}^3$ 으로 치환될 수 있는 1개 내지 8개의 탄소원자를 가지는 알킬기(R^3 는 상술한 것과 같은 의미를 가진다) 또는 7개 내지 9개의 탄소원자를 가지는 페닐알킬기를 나타내고, R^1 및 R^2 는 결합되어 4개 내지 6개의 탄소원자를 가지는 알케닐기를 나타낸다.

X는 올포리노기, $-\text{N}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$, $-\text{OR}^6$ 또는 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ 를 나타낸다.

R^4 및 R^5 는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알킬기, $-\text{OR}^9$ 으로 치환된 2개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 또는 알킬기를 나타내고, R^4 및 R^5 는 결합하여 사이에 $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 를 가져도 좋은 4개 또는 5개의 탄소원자를 가지는 알킬렌기를 나타낸다.

R^6 은 수소원자, 1개 내지 12개의 탄소원자를 가지는 알킬기, 알킬기, 또는 7개 내지 9개의 탄소원자를 가지는 페닐알킬기를 나타낸다.

R^7 및 R^8 은 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.

메틸2-에톡시-2-메틸프로피오네이트, 메틸2-에톡시-2-메틸프로피오네이트, 메틸피루베이트, 메틸피루베이트, 프로필피루베이트, 메틸아세토아세테이트, 메틸아세토아세테이트, 메틸2-옥소부타노에이트 및 메틸2-옥소부타노에이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하드로퓨란, 메틸렌글리콜모노메틸에테르, 메틸렌글리콜모노메틸에테르, 메틸셀룰로오브아세테이트, 메틸셀룰로오브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트의 에테르류, 예를 들면, 메틸메틸케트, 시클로헥시, 2-헵타논, 및 3-헵타논의 케톤류, 및 예를 들면, 올루엔 및 크실렌의 방향족 탄화수소를 포함한다.

이들 중, 메틸3-에톡시프로피오네이트, 메틸3-에톡시-프로피오네이트, 메틸셀룰로오브아세테이트, 메틸락테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 부틸아세테이트, 메틸3-에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 시클로헥시, 메틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트 및 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트가 바람직하게 사용된다.

본 발명의 조성물은 로터리코팅, 플로우코팅 또는 롤코팅 등의 코팅 방법으로 기판에 도포되며, 감방사선 조성을 통해 형성하고, 도포층은 규정된 마스크패턴을 통해 노광되고, 현상용액을 사용하여 현상되어서, 칩패턴이 형성된다. 이 때, 방사선으로서, g-선 및 x-선 등의 자외선이 특히 바람직하게 사용된다.

예를 들면, 소다글래스, 파이렉스(유리), 액정표시소자에 사용되는 석영유리 등의 기판으로서, 소다글래스, 파이렉스(유리) 또는 투명 전도성 필름이 적착된 석영유리, 및 예를 들면, 실리콘기판의 고체상으로서 사용하기 위한 광전기변환소자의 기판을 포함하는 것을 예시할 수 있다. 검은색, 줄무늬가 일반적으로 이들 기판 위에 형성되어 각각의 회로를 고립시킨다.

본 발명에 따라서 감방사선 칩제조공정을 용해할 수 있는 한 어떠한 현상액을 사용할 수 있지만, 방사선이 조사되는 부분을 용해할 수는 없다. 특히, 유기용매 또는 알칼리성 수용성용액의 다양한 결합이 사용될 수 있다.

상기 유기용매로서, 본 발명에 따른 조성물을 준비할 경우, 사용되는 상술한 유기용매가 사용될 수 있다.

알칼리로서, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 질리콘산나트륨, 메타질리콘산나트륨, 수용성암모니아, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 염소, 피롤, 피페리딘, 또는 1:8-아자비사클로[5.4.0]-7-운데센의 알칼리 화합물을 포함하는 알칼리 수용성 용액이 용해되어, 0.001 내지 10중량%, 바람직하게 0.01 내지 1중량%로 사용된다. 더욱이, 알칼리 수용성용액을 포함하는 현상용액을 사용되고, 컬러필터를 일반적으로 현상 후, 물로 씻는다.

(실시예)

본 발명을 실시예를 참고로 하여 아래에 상세하게 기재하지만, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 한정하지 않는다.

(실시예 1)

하기 조성물이 2-롤밀을 사용하여 반죽된다.

검은색 안료(본 발명의 안료*) 100부

벤질메타크릴레이트/메타크릴산 100부

(70/30 중비)

(중량평균분자량: 30,000)

시클로헥사논 140부

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 160부

(* 본 발명에 따른 안료로서, 모든 ROI 영역을 나타내는 상술한 화학식(1A)으로 나타나는 화합물이 사용되었다. 이하, 1A-1로 나타내었다.)

반죽된 생성물을 분쇄한 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 첨가되어 안료농도 15중량%를 얻고, 디스퍼메이드163(BYK-Chemie Japan K.K(제)의 안료분산제)를 안료에 기초하여 20중량%의 안료분산제로서 첨가하고, 용액을 비드밀(디노밀, 신마루엔터프라이즈(제) 분산기)를 사용하여 분산하였다. 원심투과하여, 입자크기측정장치CAPA-700(호리바제이사쿠쇼(주)제)에 의해 측정된 입자크기는 평균 0.07 μ m이다.

하기 조성물을 얻어진 분산 생성물을 사용하여 제조하며, 코팅 두께 1.2 μ m의 컬러필터에 대한 유리 기판에 도포하였다. 도포된 샘플을 노광량 100mJ/cm에서, 2.5kV의 엑스트라-고압수은등으로 마스크를 통과시켜 조사하고, 25°C에서 40초 동안 탄산나트륨의 0.25% 수용액으로 현상하고, 30분 동안 230°C에서 후처리하였다. 색도를 색도계 MCDP-1000(오토스카덴시(주)제)를 사용하여 측정하였다.

상기 분산액 300부

(안료농도: 14중량%)

헥사메틸트리플루오로에탄올아크릴레이트 30부

4-[α -브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐)]

-이미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진 0.5부

미르가유어 907(치바스페셜티케미칼(주)제) 0.5부

하드로퀴논모노메틸에테르 0:01부
프로판렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100부

색도, 현상레티튜드, 상흔들림, 에지프로파일 및 입자크기를 하기와 같이 평가하였다.
(평가방법 및 기준)

색도: 색도계 MCDP-1000(오트스카덴시(주)제)을 사용하여 측정.

CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)의 컬러표시 XYZ시스템의 Yxy값에 의해 표시.

현상레티튜드: 25 μ m의 선폭 변동을 측정하고, 선폭변동 $\pm 10\%$ 가 주어진 현상시간폭은:

40초 이상: ○

30초 이상 및 40초 미만: -

30초 미만: ×

화상흔들림: 화상부의 표면흔들림이 관찰되며 1/1의 네가티브/포지티브 선폭을 재생시키는 현상시간에 서 SEM(스캐닝전자현미경)에 의해 평가하였다.

○: 표면 흔들림이 관찰되지 않았다.

×: 표면 흔들림이 확실하게 나타났다.

△: 표면 흔들림이 약간 나타났다.

에지 프로파일: 25 μ m폭의 횡단면이 SEM에 의해 관찰되었다.

○: 바른 테이퍼

×: 반대 테이퍼

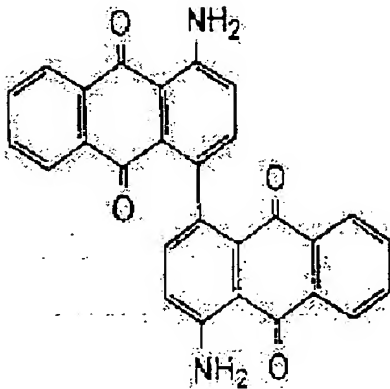
△: 수직

입자크기: 원심투과형 입자측정장치CAPA-700(호리바제이시쿠쇼(주)제)에 의해 평균입자크기를 측정하였다.

(비교예 1)

감광성 조성물을 1A-1을 PR-177(하가 합)로 바꾸어 사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조되어 평가가 이루어진다.

PR-177



(실시예 2 내지 6)

감광성 조성물을 표1에서 나타난 바와 같이 다르게 분산된 PR-177 또는 다양한 V안료(PY-139, PY-150, PY-185)와 결합에 1A-1을 사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조하여, 실시예1과 동일한 방법으로 평가하였다.

(비교예 2)

감광성 조성물을 0.30 μ m의 평균입자크기가 될 때까지 1A-1을 분산시키는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조하여, 실시예1과 동일한 방법으로 평가하였다.

상기 실시예의 평가결과를 하기 표2에 나타내었다.

20-17

[표 1]

실시에	안료-1	안료-2	안료-3
실시에1	IA-1:100부		
비교예1	PR-177:100부		
비교예2	IA-1:100부		
실시에2	IA-1:90부	PV-139:10부	
실시에3	IA-1:90부	PV-150:10부	
실시에4	IA-1:90부	PV-185:10부	
실시에5	IA-1:50부		PR-177:50부
실시에6	IA-1:40부	PV-139:30부	PR-177:30부

[표 2]

실시에	색도			현상 래티튜드	화상 흔들림	에지 프로파일	입자크기 (μm)
	Y	X	V				
실시에1	26.4	0.560	0.311	○	○	○	0.07
비교예1	17.3	0.560	0.295	×	×	×	0.10
비교예2	23.8	0.558	0.310	×	×	×	0.30
실시에2	24.9	0.580	0.320	○	○	○	0.11
실시에3	25.0	0.584	0.323	○	○	○	0.13
실시에4	25.2	0.583	0.325	○	○	○	0.11
실시에5	19.0	0.605	0.308	△	○	△	0.09
실시에6	22.4	0.569	0.311	△	○	△	0.10

실시에1 내지 6의 각각의 샘플은 색도의 측정값에 의한 광도가 높고, 현상래티튜드가 넓고, 화상흔들림이 적고, 에지프로파일이 바른 테이퍼인 우수한 특성을 나타내었다.

한편, 비교예1에서의 샘플이 현상래티튜드가 좁고, 화상흔들림이 크고, 에지프로파일이 수직으로부터 반 대테이퍼인 것을 실시에1의 샘플과 비교하여 발견하였다. 비교예2에서 샘플로서, 색도는 만족스럽지만, 현상래티튜드, 화상흔들림 및 에지프로파일을 전혀 만족스럽지 못하다.

(비교예 3)

장재안료의 실시예로서, 일본국 특허평8-6264에 기재된 방법에 의해 제조된 필름 샘플을 30초 동안 200℃에서 가열하여 착색시켰다. 샘플이 실질적으로 30분 동안 240℃에서 가열될 경우, 색도가 매우 다양해졌다. 이 색도의 다양성은 $\Delta S_{ab}=10.50$ 이다. 한편, 본 발명의 실시예1에서의 착색필름이 30분동안 240℃에서 유사하게 가열될 경우, 색도는 조금도 다양하지 않고, ΔE_{uv} 는 1.4였다. 여기서, ΔE_{uv} 는 $L^*u^*v^*$ 컬러나 열시시스템에서의 색차이를 의미한다.

본 발명에 따른 안료 IA-1의 투과 스펙트럼 및 PR-177이 비교된다. 600 내지 610nm의 주요 투과영역에서 고투과도를 나타내는 IA-1 및 또한, 350 내지 430nm 부근에서의 투과성 역시 높았다. 불필수 원자외선 흡수가 적기 때문에, 증합을 위한 필수적인 노광이 효과적으로 행해질 수 있었다.

발명의 효과

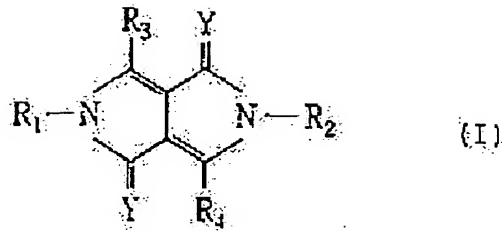
본 발명에 따른 감광성 착색조성물은 고감도이고, 본 발명에 따른 감광성 착색조성물을 사용함으로써 얻어진 컬러필터는 고투과성, 고대비, 고해상력 및 한상성 및 우수한 색도를 나타낸다.

본 발명을 자세히 그의 구체적인 실시예를 참고로 설명할 경우, 다양한 변화 및 변형이 그의 범위 및 정신에서 벗어나지 않는 한 이루어질 수 있다는 것은 당업자에게 명백하다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

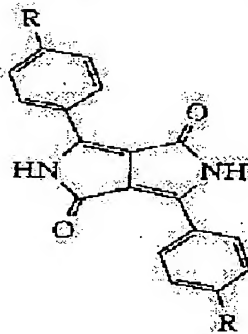
(A) 안료, (B) 바인딩수지, (C) 감광사선 화합물 및 (D) 용매를 포함하고, (A)안료가 화학식(1)으로 나타내는 0.01 내지 0.2 μm 의 평균입자크기를 가지는 안료를 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.



(여기서, Y는 산소원자 또는 황원자를 나타내고, R₁ 및 R₂는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아랄킬기, 카르바모일기, 알킬카르바모일기, 아릴카르바모일기, 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, R₃ 및 R₄는 동일 또는 상이하여도 좋고, 각각은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 탄소원식 또는 복소원식 방향족잔기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, (A)안료가 화학식 (1A)으로 나타내는 0.01 내지 0.2㎞의 평균입자크기를 가지는 안료를 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.



(여기서, R은 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -OF₂, 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 안료가 0.01 내지 0.15㎞의 평균입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 안료가 상기 조성물의 총 고체함량에 기초하여 5 내지 60중량%의 농도로 사용되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 바인딩수치가 1×10⁻⁴ 이상의 중량평균분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 바인딩수치가 상기 조성물의 총 고체함량에 기초하여 0.01 내지 60중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 감광성 화합물이 방사선 중합단위체 또는 올리고머 및 광중합 개시인자를 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

청구항 8

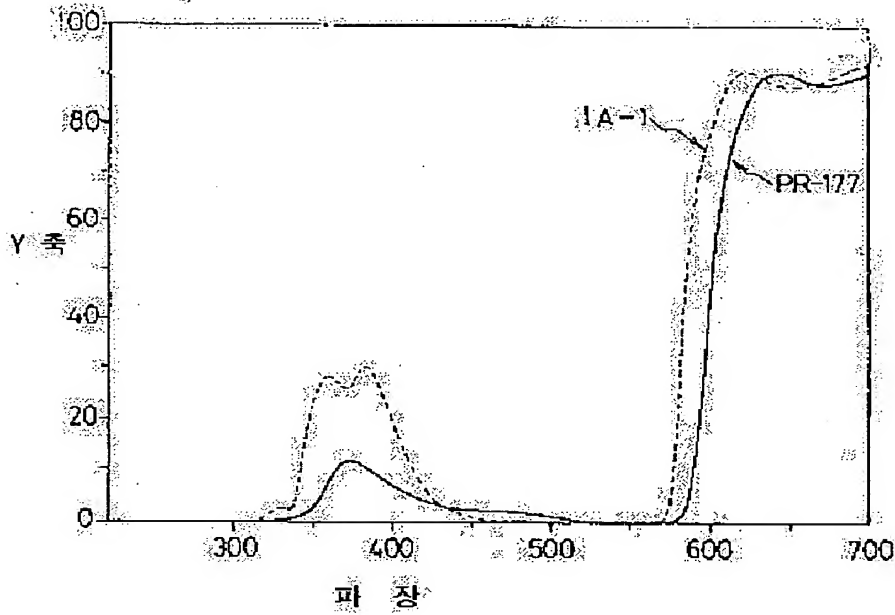
제7항에 있어서, 상기 방사선 중합단위체 또는 올리고머가 상기 조성물의 총 고체함량에 기초하여 5 내지 90중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 착색조성물.

첨가물 9

제 7항에 있어서, 상기 광증합개시인자가 방사선 중합단위체 또는 올리고머의 고체합량에 기초하여 0.01 내지 50중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 감광성 적색조성물.

도면

도면1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.